

Darstellung und Reaktionen monomerer Tetraorganylphosphanylborane

Heinrich Nöth*^a, Siegfried Staude^a, Martina Thomann^a und Robert T. Paine^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstraße 1, W-8000 München 2, F.R.G.

Department of Chemistry, University of New Mexico^b,
Albuquerque, New Mexico, U.S.A.

Eingegangen am 21. August 1992

Key Words: Phosphanylboranes, tetraorganyl / 1,3,2,4-Diphosphadiboracyclobutane / Diboranes, μ -phosphanyl- / Thiophosphinate, S-boryl

Contributions to the Chemistry of Boron, 215^[1]. – Synthesis and Reactions of Monomeric Tetraorganyl-phosphanylboranes

The reaction of diorganyl-chloroboranes with lithium diorganyl- or lithium bis(trimethylsilyl)phosphides leads to the monomeric phosphanylboranes $t\text{Bu}_2\text{BP}t\text{Bu}_2$ (**1**), $t\text{Bu}_2\text{BP}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**), 9-BBNP $t\text{Bu}_2$ (**3**), 9-BBNP $(\text{SiMe}_3)_2$ (**4**), and $\text{C}_7\text{H}_7\text{BP}t\text{Bu}_2$ (**5**). These species were studied by NMR-spectroscopic methods. For further characterization reactions of the compounds **1**, **3**, and **5** have been investigated. Heating of **1** and **5** results in the formation of the dimeric phosphanylboranes $t\text{Bu}(\text{H})\text{BP}t\text{Bu}_2$ (**8**) and $\text{C}_7\text{H}_7(\text{H})\text{BP}t\text{Bu}_2$ (**9**) by dehydroboration. Dimers **8** and **9**

are present as *cis*- and *trans*-isomers as confirmed by X-ray structure analyses. The *trans*-isomer of **9** shows a planar $(\text{BP})_2$ four-membered ring, whereas the ring of the *cis*-isomer of **8** is slightly folded. Furthermore, the reaction of **3** with 9H-9-BBN yields $(\mu\text{-H})(\mu\text{-}t\text{Bu}_2\text{P})[9\text{-BBN}]_2$ (**14**), whose bridged structure is proven by a crystal structure analysis. Oxidation of the phosphorus atom in **3** with sulfur leads to the S-boryl thiophosphinate $t\text{Bu}_2(\text{S})\text{PS-9-BBN}$ (**16**).

Monomere Phosphanylborane finden in jüngster Zeit vor allem aus bindungstheoretischen Gründen Beachtung. So zeigen theoretische^[2] und präparative^[3,4] Ergebnisse, daß eine $pp(\pi)$ -Wechselwirkung zwischen Bor- und Phosphorzentrum zu einem trigonal-planar koordinierten Phosphoratom führen kann. Besonders ausgeprägt ist diese Tendenz bei Diborylphosphanen^[5,6,7] und dem Borazinanalogen $(\text{RBPR})_3$ ^[8,9], das als cyclisches Diborylphosphan aufgefaßt werden kann.

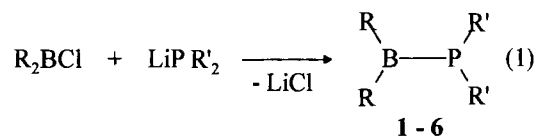
Phosphanylborane des Typs $\text{R}_2\text{BPR}'_2$ sind üblicherweise monomer nicht stabil, sondern dimerisieren zu 1,3,2,4-Diphosphadiboracyclobutanen $(\text{R}_2\text{BPR}'_2)_2$ ^[10,11,12] oder trimerisieren zu 1,3,5,2,4,6-Triphosphatriboracyclohexanen $(\text{R}_2\text{BPR}'_2)_3$ ^[12,13]. Demnach genügt für diese monomeren $\text{R}_2\text{BPR}'_2$ -Einheiten eine $pp(\pi)$ -Wechselwirkung nicht zu ihrer Stabilisierung. Neben der Frage, wie man dennoch monomere Phosphanylborane $\text{R}_2\text{BPR}'_2$ gewinnen kann, sind diese auch aus einem anderen Grund von Interesse, denn flüchtige Phosphanylborane^[14] stellen potentielle Vorstufen für den III-V-Halbleiter Borphosphid^[15] dar.

Die ersten in der Literatur beschriebenen, monomeren Phosphanylborane tragen zur elektronischen Stabilisierung am Bor-Atom Dialkylamino-Substituenten^[16]. Diese Verbindungen dürften aber für einen Gasphasenabscheidungsprozeß, der zu reinem Borphosphid führen soll, ungeeignet sein. Denn unter CVD-Bedingungen kann in einer Konkurrenzreaktion Bornitrid entstehen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, monomere Phosphanylborane darzu-

stellen, die ausschließlich durch sterisch anspruchsvolle Alkyl- oder Trimethylsilyl-Gruppen als Substituenten kinetisch gegen eine Oligomerisierung stabilisiert sind. Eine Verbindung dieses Typs ist seit kurzem bekannt^[11].

Synthesen

Durch Umsetzung von Alkylborchloriden mit geeigneten Lithium-diorganylphosphiden nach Gleichung (1) erhält man die monomeren Phosphanylborane **1–5** in Ausbeuten von 62–94%. **6** kann hingegen in monomerer Form unter den gewählten Bedingungen nicht isoliert werden.



| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|
| R | ^t Bu | ^t Bu | BBN* | BBN* | C ₆ H ₁₁ | Thexyl** |
| R' | ^t Bu | SiMe ₃ | ^t Bu | SiMe ₃ | ^t Bu | ^t Bu |

BBN*: $\text{BR}_2 = 9\text{-Borabicyclo}[3.3.1]\text{nonanyl}$, Thexyl** = $-\text{C}(\text{Me})_2\text{-C}(\text{Me})_2\text{-H}$

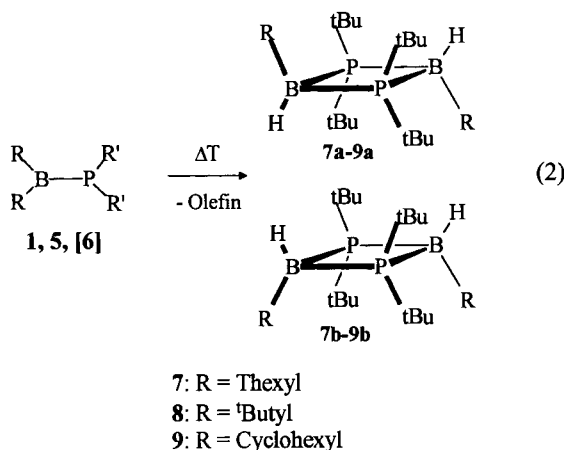
Die Verbindungen **1–5** sind gelb bis orange gefärbte, stark hydrolyse- und oxidationsempfindliche Öle. Sie wurden durch NMR-spektroskopische Methoden charakterisiert. Die Verbindung **3** erwies sich als thermisch stabiler; sie kann unzersetzt in die Gasphase übergeführt werden.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum liegen die Signale von **1–5** im Bereich $\delta = 85\text{--}96$. Dies belegt eindeutig die Koordinationszahl 3 für die Bor-Atome. Ähnliche chemische Verschiebungen^[17] zeigen die Trialkylborane. Danach dürfte keine π -Bindung zwischen Bor- und Phosphor-Atom vorliegen, worauf schon Karsch^[1] anhand der Verbindung **1** hinwies. Jedoch zeigte Power, daß die für monomere Phosphanylborane im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtete Verschiebung nicht immer im Einklang steht mit der Höhe der Rotationsbarriere, also der π -Bindungsstärke der Bor-Phosphor-Bindung^[4].

Reaktionen von monomeren Phosphanylboranen

Thermische Zersetzung zu dimeren Phosphanylboranen

Beim Erwärmen der Verbindungen **1–6** ist eine Dehydroborierung zu erwarten, die zu einer sterischen Entlastung der Moleküle führt. Gleichung (2) zeigt die beobachteten Reaktionen. Im Fall der Verbindung **6** erfolgt die Olefinabspaltung bereits bei Raumtemperatur, so daß **6** unter unseren experimentellen Bedingungen nicht monomer haltbar ist. Nach Abspalten von Tetramethylethylen läßt sich nur das dimere (Di-*tert*-butylphosphanyl)thexylboran **7** isolieren.



1 verliert bei -25°C langsam Isobuten. Es entsteht das dimere (Di-*tert*-butylphosphanyl)-*tert*-butylboran **8**. Die Dehydroborierung erfolgt jedoch so langsam, daß **1** bei Raumtemperatur problemlos ohne Zersetzung spektroskopiert werden kann. Selbst in siedendem Toluol konnten wir keine weitere Isomerisierung der am Bor verbleibenden *tert*-Butylgruppe von **8** erreichen, obwohl berichtet wird^[11], daß diese Reaktion in Toluol schon bei 0°C abläuft.

Das Phosphanylboran **5** kann in Substanz auf 50°C erhitzt werden. Erst dann setzt die Dehydroborierung einer Cyclohexylgruppe ein, und es entsteht das dimere (Di-*tert*-butylphosphanyl)-cyclohexylboran **9**.

Im Gegensatz dazu läßt sich die Verbindung **3** unzersetzt destillieren und ist bei 111°C noch stabil. **2** zersetzt sich in siedendem Toluol nicht unter Dehydroborierung, sondern unter Bildung von Tris(trimethylsilyl)phosphan.

Wie in Gleichung (2) dargestellt, sind für die Verbindungen **7–9** *cis-trans*-Isomere zu erwarten. Im *trans*-Isomeren (**a**) sind alle *tert*-Butylgruppen am Phosphor chemisch und

magnetisch äquivalent. Dagegen sind im *cis*-Isomer (**b**) die phosphorständigen *tert*-Butylgruppen oberhalb der Ringebene nicht äquivalent zu denjenigen unterhalb. Sie unterscheiden sich in ihrer Umgebung auch von den phosphorständigen *tert*-Butylgruppen in **a**. Ein Isomerengemisch sollte also im ^1H -NMR-Spektrum drei Signale für die *tert*-Butylgruppen an den Phosphor-Atomen ergeben. Dies ist der Fall für die Verbindungen **8** und **9**. Ferner sollte eine Feinstruktur der ^1H -NMR-Signale durch die Kopplung zu den ^{31}P -Kernen resultieren, die zu Pseudo-Multipletts nach Hägele und Harris^[18] führen müßte. Die ^1H -NMR-Spektren der Dimeren **7**, **8** und **9** zeigen daher einige ungewöhnliche, aber typische Muster.

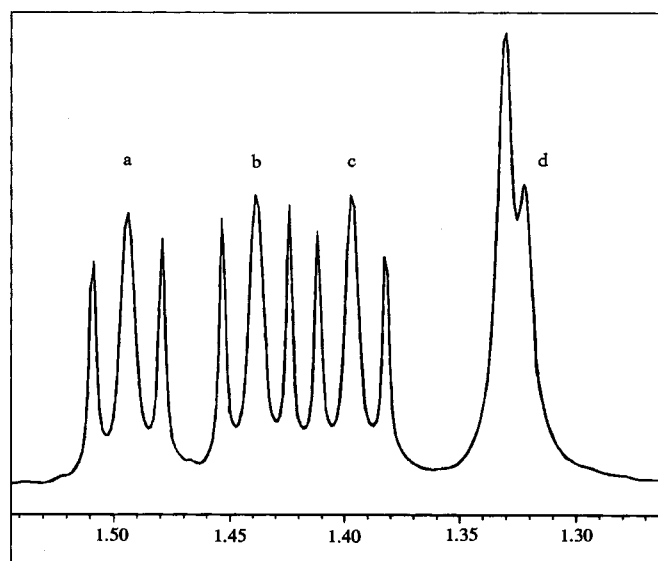


Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (δ -Skala) von dimerem (Di-*tert*-butylphosphanyl)-*tert*-butylboran **8**. a–c: Pseudotriplets der phosphorständigen *tert*-Butyl-Gruppen, d: Signale der borständigen *tert*-Butyl-Gruppen

Als Beispiel zeigt Abb. 1 das ^1H -NMR-Spektrum von dimerem (Di-*tert*-butylphosphanyl)-*tert*-butylboran **8**. Im Bereich $\delta = 1.36\text{--}1.52$ erscheinen drei Signale für die *tert*-Butylgruppen an den Phosphor-Atomen. Durch die beiden Phosphor-Atome im Ring sollten sie jeweils in Dubletts von Dubletts aufgespalten werden. Tatsächlich liegen aber Pseudotriplets vor, d.h. die beiden Kopplungskonstanten sind sehr ähnlich. Die borständigen *tert*-Butylgruppen führen zu den Signalen bei $\delta = 1.32$ und 1.33 . Auch sie belegen das Vorliegen von *cis*- und *trans*-Isomeren. **9** zeigt hinsichtlich der phosphorständigen *tert*-Butylgruppen ein analoges ^1H -NMR-Spektrum. Das Auftreten der *cis-trans*-Isomerie in Lösung wird außerdem durch jeweils zwei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum von **8** und **9** belegt.

Da im ^{31}P -NMR-Spektrum von kristallisiertem **7** kurz nach dem Auflösen nur ein Signal beobachtet wird, besteht die feste Verbindung nur aus einem einzigen Isomer. Unter der Voraussetzung, daß es sich um das *cis*-Isomere handelt, kann das ^1H -NMR-Spektrum von **7** (vgl. Abb. 2) folgendermaßen interpretiert werden: wegen der hohen sterischen Beanspruchung durch die Hexylgruppen wird die freie Ro-

tation der benachbarten *tert*-Butylgruppen an den Phosphor-Atomen schon bei Raumtemperatur unterbunden.

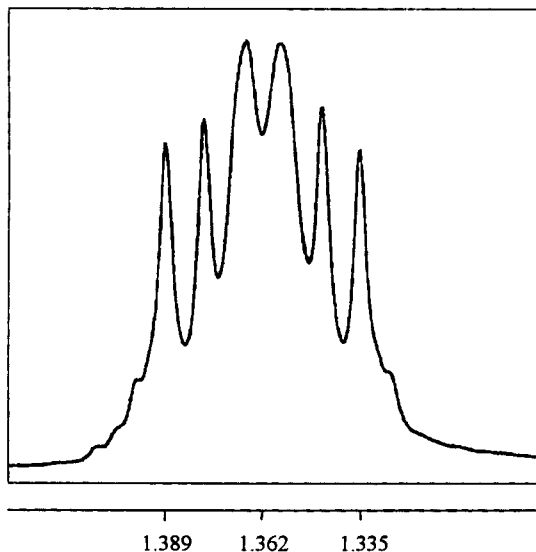


Abb. 2. 270-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von dimerem (Di-*tert*-butylphosphanyl)thexylboran **7**, Multiplett bei $\delta = 1.36$

Für jede Methylgruppe der phosphorständigen *tert*-Butylgruppen tritt ein Dublett bei $\delta^1\text{H} = 1.02, 1.06$ und 1.17 auf, wobei $^3J_{\text{PH}}$ immer 6.8 Hz beträgt (Intensität jeweils 6 H). Offenbar ist $^5J_{\text{PH}}$ hier sehr klein, denn die Kopplung zum zweiten Phosphor-Atom ist nicht zu beobachten. Die Signale der verbleibenden beiden *tert*-Butylgruppen am Phosphor-Atom und der Hexylgruppen an den Bor-Atomen fallen, wie Abb. 2 zeigt, zu einem symmetrischen Multiplett zusammen ($\delta^1\text{H} = 1.36$, Intensität 42H).

Von **9** ließen sich Einkristalle gewinnen und röntgenstrukturanalytisch untersuchen. Im Rahmen der Standardabweichung ist das Grundgerüst von **9** quadratisch planar (siehe Abb. 3).

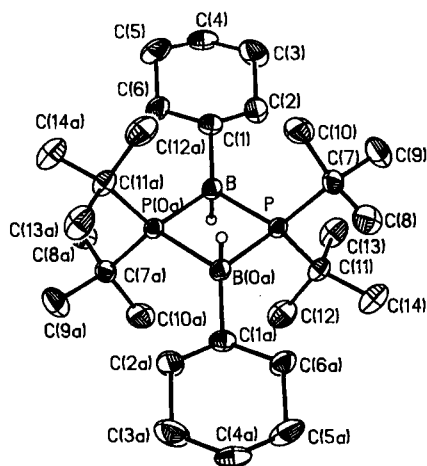


Abb. 3. Molekülstruktur von dimerem (Di-*tert*-butylphosphanyl)cyclohexylboran **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B–P $2.031(4)$, B–P0a $2.024(5)$, B–C1 $1.609(6)$, P–C7 $1.905(3)$, P–C11 $1.901(4)$; B–P–Ba $90.0(2)$, P–B–Pa $90.0(2)$, P–B–C1 $125.8(3)$, B–P–C7 $119.4(2)$, B–P–C11 $109.9(2)$

Der mit über 2\AA sehr lange Bor-Phosphor-Bindungsabstand paßt gut in die Reihe der bisher strukturanalytisch untersuchten dimeren Phosphanylborane^[10,11,19]. In Lösung sollte daher eine Ringöffnung und somit eine Überführung der beiden Isomere ineinander möglich sein. Dies ist in der Tat der Fall. Aus einer Lösung, die beide Isomere enthält, kristallisiert das *trans*-Isomere aus. Werden die Kristalle aufgelöst, so stellt sich das ursprüngliche Verhältnis der *cis*- und *trans*-Isomeren wieder ein. Andere Verhältnisse liegen beim dimeren (Di-*tert*-butylphosphanyl)-*tert*-butylboran **8** vor. Hier werden im festen Zustand beide Isomere des Moleküls in der Elementarzelle vorgefunden.

Die Genauigkeit der Molekülstrukturbestimmung von **8** leidet unter einer hohen Fehlordnung der borständigen *tert*-Butylgruppen im *trans*-Isomeren. Abb. 4 zeigt deswegen nur den ORTEP-Plot des *cis*-Isomeren. Die Wasserstoff-Atome an den Bor-Atomen konnten nicht lokalisiert werden.

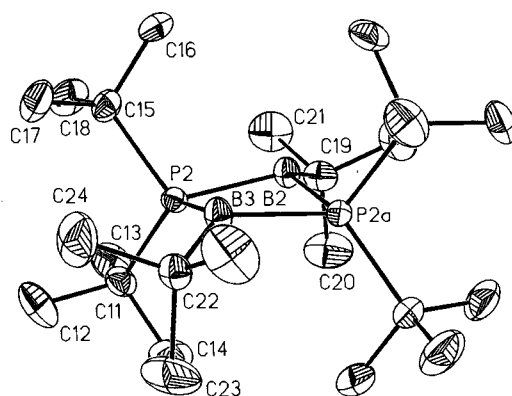


Abb. 4. Molekülstruktur von dimerem *cis*-(Di-*tert*-butylphosphanyl)-*tert*-butylboran **8b** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: B2–P2 $2.040(4)$, B3–P2 $2.036(5)$, B2–C19 $1.633(8)$, P2–C11 $1.914(4)$, P2–C15 $1.924(4)$; B2–P2–B3 $87.6(2)$, P2–B3–P2a $90.9(3)$, P2–B2–C19 $129.3(2)$, B2–P2–C11 $120.0(2)$, B2–P2–C15 $110.1(2)$

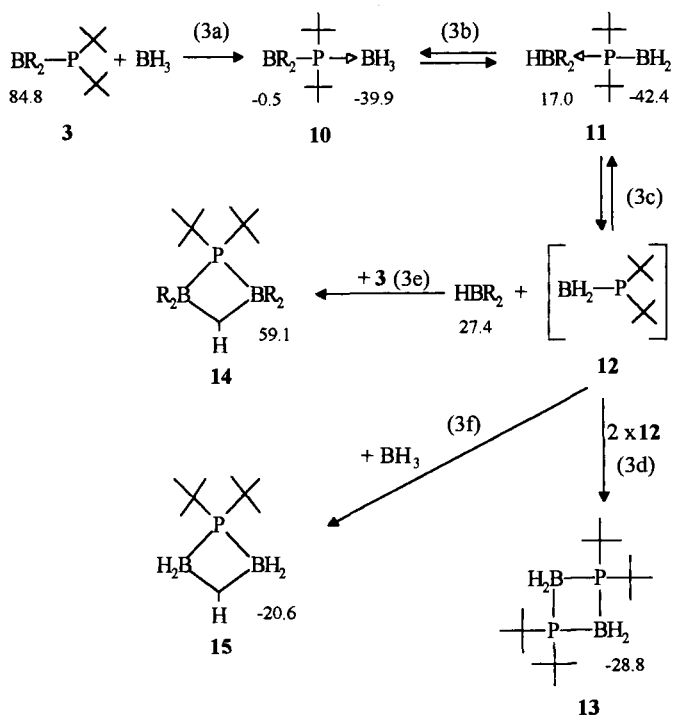
8b stellt das erste strukturell charakterisierte *cis*-Isomere des Typs $(\text{HRBPR})_2$ dar. Es zeigt im Gegensatz zu den planaren *trans*-Isomeren^[11] ein leicht gewinkeltes Bor-Phosphor-Gerüst. Die Ebene, die durch die Atome P2, P2a und B2 aufgespannt wird, ist um 19.1° gegen die Ebene P2, P2a, B3 geneigt.

Reaktion mit Boran · THF

Da die monomeren Phosphanylborane als Öle anfielen, sollten sie gemäß Gleichung (3a) in Addukte $\text{R}_2\text{BPR}'_2 \cdot \text{BH}_3$ übergeführt werden, von denen wir annahmen, daß diese fest seien. Die ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgte Umsetzung des Phosphanylborans **3** mit Boran-THF-Addukt im Molverhältnis $1:1$ nahm aber einen unerwarteten Verlauf, denn das erwartete Boran-Addukt **10** entstand nur als Zwischenstufe, die offensichtlich sehr schnell wieder dissoziiert.

Als einzige Reinprodukte konnten dimeres (Di-*tert*-butylphosphanyl)boran **13** in geringer Menge sowie 9-Bora[3.3.1]bicyclononan isoliert werden. Ferner entstanden die μ -Phosphanyl-diborane **14** und **15**, die nicht abgetrennt

werden konnten. Die Bildung der Verbindung **13** kann durch die Reaktionsfolgen (3a)–(3d) erklärt werden, die von **14** und **15** durch Reaktionen nach (3e) und (3f). Mit den Zwischenstufen **10** und **11** und den Produkten **13**–**15** sind alle gefundenen ^{11}B -NMR-Signale zugeordnet. Durch unabhängige Synthese der μ -Phosphanyl-diborane **14** und **15** ließ sich diese Zuordnung untermauern.



13 zeigt im ^1H -NMR-Spektrum, wie die dimeren Phosphanylborane **8** und **9**, ein Pseudotriplett für die *tert*-Butyl-Gruppen. Durch die identischen Substituenten am Bor-Atom gibt es hier, im Gegensatz zu **8** und **9**, keine Möglichkeit zur *cis-trans*-Isomerie. Dies belegt das ^1H -NMR-Spektrum von **13**, das nur ein Pseudotriplett für die Protonen der phosphorständigen *tert*-Butylgruppen enthält.

14 und **15** entstehen bei der Reaktion der monomeren Phosphanylborane **3** und **12** mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan und $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$. Zur Darstellung von **15** wurde das monomer nicht beständige (Di-*tert*-butyl-phosphanyl)boran (**12**) in situ erzeugt und sofort mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ abgefangen. Damit ist ein neuer Syntheseweg zu μ -Phosphanyl-diboranen eröffnet. Zur Darstellung dieses Verbindungstyps war bisher nur die Reaktion von $[\text{R}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2]\text{Na}$ mit Chlorwasserstoff^[20] bekannt. Die Kopplungskonstante zwischen den Bor-Atomen und den verbrückenden Wasserstoff-Atomen konnte den NMR-Spektren nicht entnommen werden. Die verbrückte Struktur wird aber durch die IR-Spektren von **14** und **15** belegt (**14**: 1652 cm^{-1} ν_{BHB} ; **15**: 2450 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}\text{BH}_2$, 2520 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{BH}_2$, 2053 cm^{-1} ν_{BHB} ; zum Vergleich dimeres Thexylboran^[21]: 2450 cm^{-1} ν_{BH} , 1556 cm^{-1} ν_{BHB}).

Da von **14** Einkristalle isoliert werden konnten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 5). Dies ist die erste strukturelle Beschreibung eines μ -Phosphanyl-diborans im festen Zustand. Die Qualität der Analyse wird

allerdings durch die hohe Fehlordnung eines Kohlenstoff-Atoms im 9-Borabicyclo[3.3.1]nonanyl-Rest beeinträchtigt. Jedoch beweist das Ergebnis das Vorliegen der μ -H-Brücke.

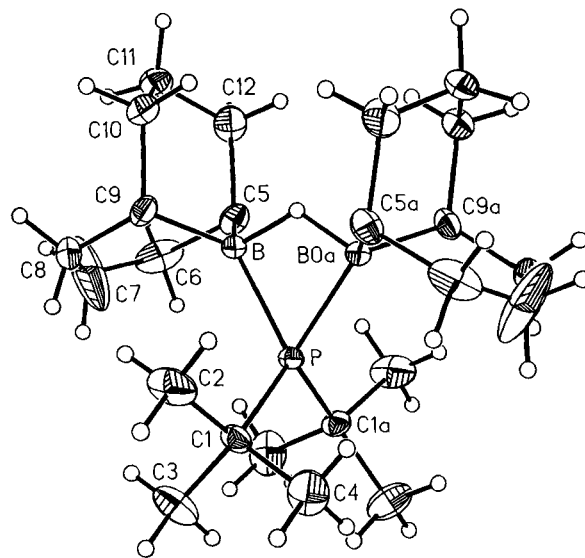
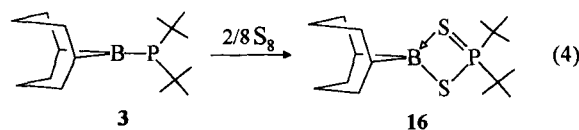


Abb. 5. Molekülstruktur von μ -(Di-*tert*-butylphosphanyl)-di-9-borabicyclo[3.3.1]nonan **14** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: B–P 1.994(7), B–H 1.262(27); B–P–B0a 67.3(4), P–B–H 85.3(2), B–H–B0a 122.2(4)

Die Verbindung **14** zeigt für das vierfach koordinierte Bor-Atom die ungewöhnliche hochfrequente chemische Verschiebung von $\delta^{11}\text{B} = 59.1$. Offensichtlich ist **14**, bedingt durch die große sterische Belastung, nur ein lockeres Assoziat zwischen **3** und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan. Da beide Bor-Atome nur ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum liefern, muß das verbrückende Wasserstoff-Atom schnell ausgetauscht werden oder symmetrisch angeordnet sein. Yalpani et al.^[22] fanden vergleichbare Ergebnisse für ähnliche Verbindungen mit Pyrazol anstelle der Di-*tert*-butylphosphanyl-Einheit.

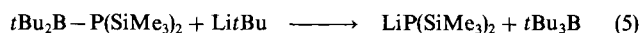
Reaktion mit Schwefel

Mit zwei Äquivalenten Schwefel läßt sich das Phosphanylboran **3** leicht nach Gleichung (4) zum Thiophosphinsäure-S-borylester **16** oxidieren. Die ^{11}B -NMR-Verschiebung ($\delta = 13.0$) dieser Verbindung weist auf das Vorliegen eines tetrakoordinierten Bor-Atoms hin. Das Massenspektrum und die Molekülmassenbestimmung durch Kryoskopie in Benzol belegen den monomeren Charakter von **16**. So kommt für **16** in Lösung nur die in Gleichung (4) skizzierte Struktur infrage. Die Elektronenlücke am Bor-Atom wird dabei intramolekular durch ein Schwefel-Atom abgesättigt. Dieser Selbstassoziationsprozeß steht im Einklang mit den Ergebnissen von Synoradzki et al. über Phosphinsäure-borylester^[23].



Reaktion mit *tert*-Butyllithium

Tris(trimethylsilyl)phosphan läßt sich mit Lithiumalkylen unter P–Si-Bindungsspaltung zu Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid umsetzen^[24]. Daher sollte die Reaktion von *tert*-Butyllithium mit dem silylsubstituierten Phosphanylboran **2** zu $\text{Li}(\text{SiMe}_3)_2\text{PBtBu}_2$ führen. Trotz seiner sterischen Abschirmung erweist sich aber das Bor-Atom als das elektrophile, reaktive Zentrum. Es entstanden nur Tri-*tert*-butylboran und Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid gemäß Gleichung (5).

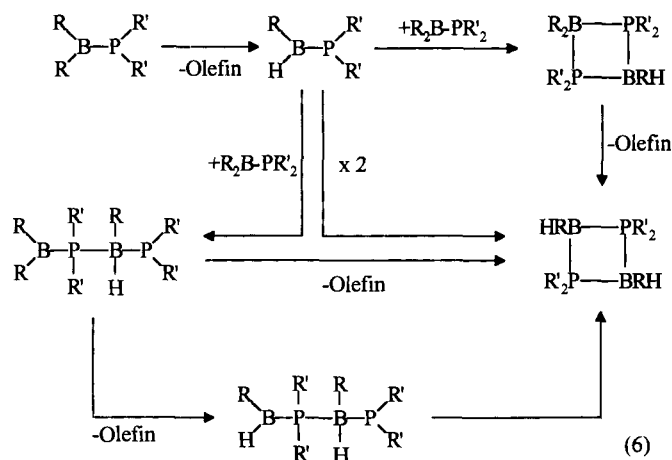


Diskussion

Die Verbindungen **1–6** erweitern die Palette der bekannten monomeren Tetraorganylphosphanylborane. Ihre raumfüllenden Substituenten stabilisieren sie kinetisch gegen eine Di- oder Oligomerisierung. Danach liegt die Stabilitätsgrenze der nun bekannten Tetraorganylphosphanylborane sowohl für Verbindungen des Typs R_2BPtBu_2 als auch für $\text{R}_2\text{BP}(\text{SiMe}_3)_2$ bei $\text{R} = \textit{tert}$ -Butyl. Der Einfluß der phosphorständigen Substituenten in der Reihe $t\text{Bu}_2\text{BPR}_2$ ist noch zu überprüfen.

Fast alle hier untersuchten Phosphanylborane sind thermisch labil und zersetzen sich zunehmend leichter unter Dehydroborierung in der Reihe $-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 < -\text{B}t\text{Bu}_2 < -\text{B}(\text{Thexyl})_2$, d.h. mit wachsendem Raumanpruch der $-\text{BR}_2$ -Gruppen, da dadurch B- und F-Spannungen abgebaut werden. Die Verbindung **3**, $(\text{BBN})\text{PtBu}_2$, zeigt bis 111°C keine Neigung zur Dehydroborierung.

Die durch Dehydroborierung entstehenden 1,3,2,4-Diphosphadiboracyclobutane $(\text{RHBPR}'_2)_2$ fallen als *cis-trans*-Isomere an. Mutmaßlich verläuft deren Bildung über die Stufe monomerer Phosphanylborane RHBPR'_2 . Hierfür spricht die Bildung von *cis-trans*-Isomeren, die sich in einem Mehrschrittprozeß nach Gleichung (6) vollziehen könnte.



Allerdings erhielten wir bei der ^{11}B -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Zersetzung von $\text{Thexyl}_2\text{BPtBu}_2$ (**6**) keinen Hinweis auf längerlebige Zwischenstufen. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den *cis-trans*-Isomeren

$(\text{RHBPR}'_2)_2$ belegt, daß sich eine B–P-Bindung sehr leicht öffnet: Die *trans*-Verbindungen sind wahrscheinlich die thermodynamisch stabileren Verbindungen. Wie die Molekülstruktur von **9** zeigt, liegt in ihnen ein planares B_2P_2 -Ringgerüst vor. Im Gegensatz dazu steht das *cis*-Isomer **8b** mit einem schwach gefalteten B_2P_2 -Vierring. Dies geht, wie die Struktur zeigt, auf die sterische Wechselwirkung der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen im Ring zurück, die bei einer rein ekliptischen Einstellung größer wäre als bei der beobachteten.

Die hier vorgestellten ersten Untersuchungen zur Chemie der monomeren Tetraorganylphosphanylborane belegen, daß das Phosphor-Atom als nucleophiles Zentrum wirkt. S_8 -Schwefel wird nicht nur unter Ausbildung der $\text{P}=\text{S}$ -Funktion abgebaut, sondern auch in die B–P-Bindung eingeschoben.

Methylodid reagiert mit Ph_2BPEt_2 ^[25] und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BPEt}_2$ ^[6] zu Borylphosphoniumsalzen, und erst ein Überschuß an Methylodid und höhere Temperatur führen zum Aufbrechen der B–P-Bindung^[16]. Dagegen führt die Einwirkung von Boran (als $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$), das mit CH_3^+ isoelektronisch ist, auf **3** selbst bei tiefer Temperatur über die Adduktbildung $\text{R}_2\text{BPR}'_2 \cdot \text{BH}_3$ zur Spaltung der ursprünglichen B–P-Bindung. Dabei bilden sich neben dem dimeren Phosphanylboran $(\text{H}_2\text{BPtBu}_2)_2$ (**13**) die μ -Phosphanyl-diborane **14** und **15**. Diese Produktpalette spricht dafür, daß die monomere Spezies H_2BPtBu_2 (**12**) vergleichsweise langlebig ist, da sie als μ - $t\text{Bu}_2\text{PB}_2\text{H}_5$ (**15**) abgefangen werden kann. Insofern ergibt sich auch eine Parallele zur Chemie der Aminoborane, denn die Umsetzung von $(\text{R}_2\text{NBH}_2)_2$ mit Diboran führt zu μ - $\text{R}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ ^[26].

Die bisher vorliegenden Ergebnisse berechtigen somit dazu, den monomeren Phosphanylboranen ein erhebliches Synthesepotential zuzusprechen.

Für die Förderung unserer Arbeit durch den *Fonds der chemischen Industrie*, die *BASF Aktiengesellschaft* und die *Chemetall GmbH* danken wir herzlich. Bei Herrn *J. Lutz* und Herrn *C. Harfmann* bedanken wir uns für ihre Mitarbeit im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums. Ebenso gilt unser Dank Frau *D. Ewald*, Frau *G. Hanatschek*, Frau *E. Kiesewetter*, Frau *T. Jontczak*, Frau *E. Eichin-Karaghiosoff*, Frau *G. Kaeser*, Herrn *P. Mayer*, Herrn *S. Huber* und Herrn *K. Schönauer* für die Ausführung spektroskopischer und analytischer Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff oder Argon als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel standen wasserfrei und stickstoffgesättigt zur Verfügung. — NMR: Jeol FX 90 (^1H : interner Standard TMS), GSX 270 (^{13}C : interner Standard C_6D_6 , ^{31}P : externer Standard H_3PO_4 , ^1H), EX 400 (^1H , ^{13}C); Bruker AC 200 (^{11}B : externer Standard BF_3 –Ether); für NMR-Spektren wurde, wenn nicht anders vermerkt, C_6D_6 als Lösungsmittel verwendet. — IR: Nicolet 520 FT. — MS: Varian CH7 (70 und 15 eV). — Röntgenstrukturanalyse: Syntex R3 (graphitmonochromatisierte Mo- K_α -Strahlung) mit SHELXTL-Plus-Programmpaket, Version 4.1.

Bei allen Arbeiten mit Phosphanen ist besondere Vorsicht erforderlich. Alle beschriebenen, phosphorhaltigen Verbindungen, insbesondere der Thiophosphinsäure-thioester **16**, sind als sehr giftig

anzusehen. Die Verbindungen mit einem dreifach koordinierten Phosphor-Atom und **16** entwickeln einen durchdringenden, unangenehmen Geruch. **Vorsicht!** Alle silylsubstituierten Phosphane und die Lithiumphosphide sind selbstentzündlich. Es ist zu empfehlen, alle kontaminierten Geräte sofort mit Oxidationsmitteln zu behandeln (z. B. Mischung aus Brom/Methanol, bei selbstentzündlichen Verbindungen Chlorbleichlauge).

Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: *Lithium-di-tert-butylphosphid*, *Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid*^[27,28,29], *9-Chlor-9-bora[3.3.1]bicyclononan*^[30,31], *Chlordicyclohexylboran*, *Chlordithexylboran* durch Hydroborierung der Alkene mit Chlorboran-Tetrahydrofuran-Addukt^[30], *Di-tert-butylchlorboran* durch Alkylierung von 2-(Dimethylamino)-1,3,2-dioxaborolan mit *tert*-Butyllithium, gefolgt von B–N-Spaltung mit Dichlorphenylboran^[32].

Darstellung der Phosphanylborane. Allgemeine Vorschrift: Die Phosphanylborane **1–5** wurden durch Zugabe einer äquimolaren Menge des Dialkylchlorborans in Ether zu einer Lösung des Lithiumphosphids in Ether bei -78°C dargestellt. In allen Fällen bildete sich sofort eine farbige Lösung. Lithiumchlorid, das erst beim Auftauen ausfiel, wurde abgetrennt, und das Lösungsmittel i. Vak. der Drehschieberpumpe entfernt.

Di-tert-butyl(di-tert-butylphosphanyl)boran (1)^[34]: Eingesetzt wurden 1.7 g (11 mmol) LiPtBu₂ in 15 ml Ether und 1.6 g (10 mmol) tBu₂BCl in 15 ml Ether. **1** wurde als rotorangefarbenes Öl erhalten. Ausb. 2.2 g (81.5%). – $\delta^1\text{H}$: PCMe₃ 1.30 ($^3J_{\text{PH}} = 11.5$ Hz); BCMe₃ 1.24. – $\delta^{13}\text{C}$: PCMe₃ 29.8 ($^2J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz); BCMe₃ 34.1.

[*Bis(trimethylsilyl)phosphanyl*]di-tert-butylboran (**2**)^[34]: Aus 0.81 g (4.4 mmol) LiP(SiMe₃)₂ in 10 ml Ether und 0.71 g (4.4 mmol) tBu₂BCl in 10 ml Ether. **2** wurde als gelbes, sich an der Luft entzündendes Öl erhalten. Ausb. 1.28 g (96.2%). – $\delta^1\text{H}$: SiMe₃ 0.35 ($^3J_{\text{PH}} = 5.1$ Hz); CMe₃ 1.12. – $\delta^{13}\text{C}$: SiMe₃ 4.9 ($^2J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz); CMe₃ 30.1, CMe₃ 65.9.

9-(Di-tert-butylphosphanyl)-9-bora[3.3.1]bicyclononan (3): Umgesetzt wurden 1.7 g (11 mmol) LiPtBu₂ in 15 ml Ether mit 1.53 g (10 mmol) 9-Chlor-9-bora[3.3.1]bicyclononan in 15 ml Ether. Erhalten wurden 1.65 g **3** (61.9%) als gelbes Öl, das bei $80-82^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$ Torr destilliert wurde. – $\delta^1\text{H}$: CMe₃ 1.40 ($^3J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz); BBN 1.92, 1.46, 1.01. – $\delta^{13}\text{C}$: CMe₃ 34.5 ($^2J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz); BBN 23.5, 33.7 ($J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz), 35.5 ($J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz).

C₁₆H₃₂BP (266.2) Ber. C 72.13 H 12.12 Gef. C 71.89 H 11.88

9-[Bis(trimethylsilyl)phosphanyl]-9-bora[3.3.1]bicyclononan (4): Eingesetzt wurden 1.28 g (6.9 mmol) LiP(SiMe₃)₂ in 15 ml Ether und 1.09 g (6.9 mmol) 9-Chlor-9-bora[3.3.1]bicyclononan in 15 ml Ether. 1.95 g **4** (94%) wurden als hellgelbes Öl erhalten, das sich an der Luft entzündet. – $\delta^1\text{H}$: SiMe₃ 0.28 ($^3J_{\text{PH}} = 4.4$ Hz); BBN 1.95, 1.34, 0.93. – $\delta^{13}\text{C}$: SiMe₃ 4.2 ($^2J_{\text{PC}} = 14.7$ Hz); BBN 23.5, 32.8, 34.0 ($J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz).

C₁₄H₃₂BPSi₂ (298.4) Ber. C 56.36 H 10.81
Gef. C 55.98 H 10.50

(Di-tert-butylphosphanyl)dicyclohexylboran (5)^[34]: Eingesetzt wurden 1.44 g (9.4 mmol) LiPtBu₂ in 15 ml Ether und 1.8 g (8.5 mmol) Chlordicyclohexylboran in 15 ml Ether. **5** ist ein orangefarbenes Öl. Ausb. 2.0 g (73%). – $\delta^1\text{H}$: CMe₃ 1.37 ($^3J_{\text{PH}} = 11.5$ Hz); Cyclohexyl 0.9, 1.3, 1.5, 1.74. – $\delta^{13}\text{C}$: CMe₃ 34.3 ($^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz); Cyclohexyl 27.4, 28.0, 28.1, 28.3, 31.8 ($J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz), 32.9 ($J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz).

(Di-tert-butylphosphanyl)dithexylboran (6) und *1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-2,4-dithexyl-1,3,2,4-diphosphadiboracyclobutan (7)*: Umgesetzt wurden 0.99 g (6.5 mmol) LiPtBu₂ in 5 ml Ether mit 1.34 g (6.2 mmol) Chlordithexylboran in 5 ml Ether. **6** ($\delta^{11}\text{B} = 87.0$) konnte

nicht isoliert werden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 10^{-5} Torr wurden jedoch 1.24 g **7** (97%) als zähes, gelbliches Öl erhalten. Aus Pentan, gemischt mit einigen Tropfen Ether, kristallisierten wenige, farblose Kristalle des reinen *cis*-Isomeren von **7**. Öliges Isomerengemisch: $\delta^1\text{H}$: PCMe₃ 1.02, 1.06, 1.17 (jeweils $^3J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz); PCMe₃ + Thexyl 1.36 (m). – $\delta^{13}\text{C}$: PCMe₃ 31.8, 32.0 (2 Isomere), 20.5, 18.4, 17.6; Thexyl 34.5, 35.7 ($J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz), 36.2 ($J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz), 39.3 ($J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz).

Isomerengemisch: C₂₈H₆₄B₂P₂ (484.4) Ber. C 69.43 H 13.32
Gef. C 67.22 H 13.19

1,1,2,3,3,4-Hexa-tert-butyl-1,3,2,4-diphosphadiboracyclobutan (8): Aus einer Lösung von 1.9 g (7.0 mmol) **1** in ca. 30 ml Hexan kristallisierte nach 2 Monaten bei -25°C die Verbindung **8** aus. Nach Umkristallisieren aus wenig Ether wurden farblose Kristalle vom Schmp. $205-206^{\circ}\text{C}$ erhalten (0.34 g, 23%). Isomerengemisch: $\delta^1\text{H}$: PCMe₃ 1.39, 1.42, 1.49 (Pseudotripletts, $N = 12.0$ Hz); BCMe₃ 1.32, 1.33; BH: 3.0. – $\delta^{13}\text{C}$: PCMe₃ 32.9, 33.4, 33.9; P–CMe₃ 36.9 ($^1J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz), 36.8 ($^1J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz), 36.6 ($^1J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz); BCMe₃ 36.1 ($^3J_{\text{PC}} = 6.1$ Hz), 37.2 ($^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz). Zuordnung über $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum.

C₂₄H₅₆B₂P₂ (428.3) Ber. C 67.31 H 13.18
Gef. C 67.22 H 13.22

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-2,4-dicyclohexyl-1,3,2,4-diphosphadiboracyclobutan (9): 1.8 g (5.6 mmol) **5** wurden im Vakuum der Drehschieberpumpe ca. 10 min auf 60°C erhitzt. Ab 50°C entstand ein farblos Kristallbrei. Dieser wurde aus Ether umgelöst und **9** in Form farblos Kristalle vom Schmp. $230-231^{\circ}\text{C}$ erhalten (0.41 g, 20%). Isomerengemisch: $\delta^1\text{H}$: CMe₃ 1.31, 1.34, 1.43 (Pseudotripletts, $N = 11.7$ Hz); Cyclohexyl 0.93, 1.17, 1.66, 1.83. – $\delta^{13}\text{C}$: CMe₃ 31.0, 32.1, 33.6; CMe₃ 34.7 ($^1J_{\text{PC}} = 19.9$ Hz); Cyclohexyl 27.8, 29.2, 29.4, 35.6 ($J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz), 36.6 ($J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz), 36.7 ($J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz).

C₂₈H₆₀B₂P₂ (480.35) Ber. C 70.01 H 12.59
Gef. C 69.75 H 12.76

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-1,3,2,4-diphosphadiboracyclobutan (13)^[35]: Zu 1.8 g (6.6 mmol) **3** in 20 ml THF wurden bei -78°C 3.8 ml einer 1.74 M Lösung von BH₃ · THF in THF getropft. Die Reaktionslösung hielt man danach 1 h unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein farbloser Feststoff zurück, der aus Ether umkristallisiert wurde. Die ersten beiden Kristallfraktionen enthielten Produktgemische ($\delta^{11}\text{B} = -42.4, -39.9, -28.8, -20.6, -0.5, 27.4, 59.1$). Als dritte Fraktion fielen 0.47 g reines 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (75%, $\delta^{11}\text{B} = 27.4$ ^[17]) an. Als vierte Fraktion ließen sich wenige Kristalle von reinem **13** isolieren. – $\delta^1\text{H}$: CMe₃ 1.32 (Pseudotriplett, $N = 12.7$ Hz); BH 2.59 ($^1J_{\text{BH}} = 104.0$ Hz). – $\delta^{13}\text{C}$: CMe₃ 30.8; CMe₃ 33.7 ($^1J_{\text{PC}} = 18.6$ Hz).

μ-(Di-tert-butylphosphanyl)-di-9-bora[3.3.1]bicyclononan (14): In eine bei 0°C gesättigte Lösung von 0.40 g (3.3 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in 70 ml Ether wurden 0.90 g (1 ml, 3.3 mmol) **3** pipettiert. In einem Styroporkästchen isoliert erwärmte sich die Reaktionslösung in 6 h auf Raumtemp. Dabei kristallisierte reines **13** vom Schmp. $138-140^{\circ}\text{C}$ aus. Ausb. 0.9 g (71%). – $\delta^1\text{H}$ (CDCl₃): CMe₃ 1.30 ($^3J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz); BBN 1.8. – $\delta^{13}\text{C}$: aufgrund geringer Löslichkeit nicht vermessen.

C₂₄H₄₇B₂P (388.2) Ber. C 74.25 H 12.20 Gef. C 72.85 H 12.19

μ-(Di-tert-butylphosphanyl)-diboran (15)^[35]: Eine Mischung aus 3.8 ml einer 1.74 M Lösung von BH₃ · THF in THF und 5.5 ml einer 1.2 M Lösung von BH₂Cl · THF in THF wurde bei -78°C mit einer Lösung von 0.81 g (6.6 mmol) LiPtBu₂ in 15 ml Ether versetzt. Danach wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen von Unlöslichem und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand aus Pentan umgelöst. Die ersten drei Fraktio-

nen enthielten das Addukt $\text{HPtBu}_2 \cdot \text{BH}_3$ [$\delta^{11}\text{B} = -42.5$; $\delta^{31}\text{P} = 45.9$ ($^1J_{\text{BP}} = 52.3$ Hz)]. Die vierte Fraktion bestand aus wenigen Kristallen von reinem **15**, die bei Raumtemp. langsam zerflossen. — $\delta^1\text{H}$: CMe_3 1.20 ($^3J_{\text{PH}} = 13.2$ Hz); BH 2.65. — $\delta^{13}\text{C}$: CMe_3 28.4; CMe_3 32.3 ($^1J_{\text{PC}} = 26.8$ Hz).

Di-tert-butylthiophosphinsäure-S-(9-bora[3.3.1]bicyclonon-9-yl-ester) (16): 0.43 g (13.5 mmol S) Schwefel wurden in 20 ml Hexan suspendiert und 1.8 g (2.0 ml, 6.6 mmol) **3** in diese Suspension pipettiert. Die Reaktionsmischung erwärmte sich. Nach 1 h war der Schwefel vollständig gelöst, und das Produkt kristallisierte aus. Es wurde abgetrennt und aus Hexan umkristallisiert. **16** fiel als leicht gelblich gefärbter Feststoff an, Schmp. 146 °C, Ausb. 0.82 g (38%). — $\delta^1\text{H}$: CMe_3 1.08 ($^3J_{\text{PH}} = 17.6$ Hz); BBN 2.36, 2.06, 1.69, 1.41. — $\delta^{13}\text{C}$: CMe_3 26.0 ($^2J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz); CMe_3 40.6 ($^1J_{\text{PC}} = 27.6$ Hz); BBN 24.7, 30.4, 33.7.

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{BPS}_2$ (330.2) Ber. C 58.17 H 9.76 S 19.41
Gef. C 55.38 H 9.53 S 17.92
Molmasse 299 (kryoskop. in Benzol)

Reaktion von [Bis(trimethylsilyl)phosphanyl]di-tert-butylboran (2) mit tert-Butyllithium: 1.66 g (5.5 mmol) $t\text{Bu}_2\text{BP}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden in 5 ml Pentan bei -50°C mit 3.73 ml einer 15proz. Lösung von $t\text{BuLi}$ in Pentan versetzt. $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$ fiel als farbloser Feststoff aus (0.76 g, 75%). Es wurde abgetrennt ($\delta^{31}\text{P} = -294.2$) und vom Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zurück blieb Tri-tert-butylboran ($\delta^{11}\text{B} = 82.0^{(17)}$).

Röntgenstrukturanalyse von 9⁽¹³⁾: Kristalldaten: $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{B}_2\text{P}_2$, $M = 480.35$, farbloser Kristall, $0.35 \times 0.25 \times 0.3$ mm, monoklin, $a = 9.635(3)$, $b = 11.354(2)$, $c = 14.541(5)$ Å, $\beta = 107.99(2)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $V = 1513.1(7)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.053$ g/cm³, $\mu = 0.153$ mm⁻¹, $F(000) = 535$. — *Datensammlung*: 2Θ -Bereich $3-47^\circ$ in $-10 < h < 0$, $0 < k < 12$, $-5 < l < 16$; 2 Kontrollreflexe (Variation $< 1\%$) nach je 48 Messungen, Reflexbreite 0.90° , Meßgeschwindigkeit $2.0-29.3^\circ/\text{min}$, 2550 gemessene Reflexe, davon 1721 symmetrieunabhängig mit $I > 3\sigma(I)$. — *Strukturlösung*: Direkte Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoff-Atome, isotrope der Wasserstoff-Atome (Reitermodell), Anzahl der Variablen 237, Reflex-Parameter-Verhältnis 7.3:1, $R = 0.0578$, $R_w = 0.0744$ mit $1/w = \sigma^2 F + 0.0014 F_0^2$, größte Restelektronendichte 0.29 e/Å³, GOF 1.45. Die Atomkoordinaten listet Tab. 1 auf.

Tab. 1. Atomkoordinaten zu der Kristallstrukturanalyse von **9**. Äquivalente isotrope U_{eq} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| P | 967(1) | 9028(1) | 354(1) | 36(1) |
| B | 47(5) | 9781(4) | -961(3) | 41(1) |
| C(1) | 866(4) | 10065(3) | -1746(2) | 46(1) |
| C(2) | 1505(6) | 8990(5) | -2078(3) | 70(2) |
| C(3) | 2236(6) | 9221(6) | -2844(4) | 88(3) |
| C(4) | 1319(6) | 9866(5) | -3687(3) | 67(2) |
| C(5) | 646(8) | 10940(5) | -3409(4) | 83(2) |
| C(6) | -90(6) | 10683(4) | -2649(3) | 62(2) |
| C(7) | 3023(4) | 9136(3) | 950(3) | 50(1) |
| C(8) | 3425(5) | 9023(6) | 2043(3) | 69(2) |
| C(9) | 3899(6) | 8230(6) | 580(4) | 77(2) |
| C(10) | 3534(5) | 10341(5) | 725(4) | 73(2) |
| C(11) | 431(4) | 7413(3) | 313(3) | 48(1) |
| C(12) | -1196(6) | 7332(5) | 125(5) | 78(2) |
| C(13) | 776(7) | 6789(4) | -523(4) | 74(2) |
| C(14) | 1142(7) | 6723(5) | 1247(3) | 77(2) |

Röntgenstrukturanalyse von 8b⁽¹³⁾: Kristalldaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{P}_2$, $M = 428.28$, farbloser Kristall, $0.4 \times 0.4 \times 0.45$ mm, monoklin, $a = 27.989(6)$, $b = 16.851(3)$, $c = 8.953(2)$ Å, $\beta = 96.66(2)^\circ$, Raum-

Tab. 2. Atomkoordinaten zu der Kristallstrukturanalyse von **8b**. U_{eq} siehe Tab. 1

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|---------|---------|----------|---------|
| P(1) | 4494(1) | 0 | 4435(1) | 39(1) |
| B(1) | 5000 | 824(4) | 5000 | 94(4) |
| C(1) | 4232(2) | 0 | 2372(6) | 65(2) |
| C(2) | 4625(3) | 0 | 1449(8) | 225(10) |
| C(3) | 3932(3) | 714(4) | 1911(7) | 141(3) |
| C(4) | 3957(2) | 0 | 5600(7) | 67(2) |
| C(5) | 3651(3) | -699(6) | 5365(10) | 207(5) |
| C(6) | 4144(3) | 0 | 7208(8) | 208(9) |
| C(7) | 5000 | 1764(4) | 5000 | 98(3) |
| C(8) | 4556(3) | 2158(4) | 4540(12) | 206(5) |
| C(9) | 4897(5) | 1981(7) | 6806(13) | 119(6) |
| P(2) | 1602(1) | 861(1) | 1368(1) | 38(1) |
| B(2) | 2028(2) | 0 | 618(7) | 47(2) |
| B(3) | 1297(2) | 0 | 2540(7) | 48(2) |
| C(11) | 1220(1) | 1523(2) | -41(4) | 57(1) |
| C(12) | 875(2) | 2065(3) | 689(7) | 103(2) |
| C(13) | 1515(2) | 2034(3) | -982(6) | 91(2) |
| C(14) | 907(2) | 993(3) | -1107(6) | 101(2) |
| C(15) | 1980(1) | 1550(2) | 2755(4) | 54(1) |
| C(16) | 2408(4) | 1097(6) | 3575(13) | 68(4) |
| C(16') | 2162(5) | 1122(7) | 4150(12) | 70(4) |
| C(17) | 1691(4) | 1812(8) | 4057(13) | 80(4) |
| C(17') | 1713(4) | 2300(7) | 3151(16) | 91(5) |
| C(18) | 2182(5) | 2272(8) | 2076(13) | 86(5) |
| C(18') | 2443(5) | 1828(8) | 2069(12) | 78(4) |
| C(19) | 2321(2) | 0 | -855(6) | 60(2) |
| C(20) | 2023(3) | 0 | -2405(7) | 106(4) |
| C(21) | 2647(2) | 729(3) | -797(6) | 100(2) |
| C(22) | 779(2) | 0 | 3212(6) | 48(2) |
| C(23) | 329(2) | 0 | 2095(9) | 107(4) |
| C(24) | 747(2) | 715(3) | 4199(7) | 110(3) |

Tab. 3. Atomkoordinaten zu der Kristallstrukturanalyse von **14**. U_{eq} siehe Tab. 1

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|--------|
| P | 0 | 1934(2) | 2500 | 27(1) |
| B | 661(4) | 206(7) | 2858(5) | 31(2) |
| C(1) | -45(4) | 3078(6) | 3554(4) | 39(2) |
| C(2) | 139(7) | 2257(8) | 4506(5) | 78(3) |
| C(3) | 595(6) | 4227(9) | 3838(7) | 75(3) |
| C(4) | -881(5) | 3718(9) | 3267(6) | 78(3) |
| C(5) | 1180(4) | -237(7) | 2237(5) | 46(2) |
| C(6) | 2016(5) | 478(9) | 2729(7) | 77(3) |
| C(7) | 2304(8) | 804(16) | 3746(9) | 180(4) |
| C(8) | 1949(5) | 434(8) | 4462(6) | 72(3) |
| C(9) | 1137(4) | -321(7) | 4009(4) | 43(2) |
| C(10) | 1220(5) | -1917(7) | 3999(6) | 57(3) |
| C(11) | 1631(5) | -2434(8) | 3340(6) | 60(3) |
| C(12) | 1270(5) | -1851(8) | 2286(6) | 64(3) |

gruppe $C2/m$, $Z = 8$, $V = 4194.2(2)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.299$ g/cm³, $\mu = 0.210$ mm⁻¹, $F(000) = 1776$. — *Datensammlung*: 2Θ -Bereich $3-46^\circ$ in $0 < h < 34$, $-15 < k < 20$, $-11 < l < 10$; 2 Kontrollreflexe (Variation $< 1\%$) nach je 98 Messungen, Reflexbreite 0.90° , Meßgeschwindigkeit: $2.49-29.3^\circ/\text{min}$, 6305 gemessene Reflexe, davon 3061 symmetrieabhängig mit $I > 3\sigma(I)$. — *Strukturlösung*: Direkte Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoff-Atome, isotrope der Wasserstoff-Atome (Reitermodell), Anzahl der Variablen 240, Reflex-Parameter-Verhältnis 12.8:1, $R = 0.0715$, $R_w = 0.0886$ mit $1/w = \sigma^2 F + 0.0014 F_0^2$, größte Restelektronendichte 0.63 e/Å³, GOF 1.52. Die Atomkoordinaten enthält Tab. 2.

Röntgenstrukturanalyse von 14⁽¹³⁾: Kristalldaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{P}_2$, $M = 388.24$, farbloser Kristall, $0.2 \times 0.15 \times 0.5$ mm, monoklin, $a =$

Tab. 4. Spektroskopische Daten. Falls nicht anders vermerkt, diente C_6D_6 als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie (in Ether *; in $CDCl_3$ **)

| | $\delta^{11}B$ | $^1J_{BP}$ [Hz] | $\delta^{31}P$ | IR: $\nu(B-H)$ [cm^{-1}] | MS: M^+ m/z (%) |
|-------------|----------------|--------------------|----------------|---------------------------------|----------------------|
| 1 | 96.3* | — | 6.3 | — | — |
| 2 | 93.5 | — | -189.6 | — | 302 (25) |
| 3 | 84.8 | — | 45.2 | — | — |
| 4 | 87.8 | — | -153.5* | — | — |
| 5 | 88.3* | — | 33.8 | — | — |
| 6 | 87.0* | — | — | — | — |
| 7 cis/trans | -17.5 | — | 25.4/17.9 | 2363 | 484 (5) |
| 8 cis/trans | -12.5* | 56 | 38.1/49.1 | 2402 | — |
| 9 cis/trans | -13.7** | 63 | 27.7/21.5** | 2338 | — |
| 13 | -28.2 | 60 | 9.5 | 2382/2282 | — |
| 14 | 59.1 | — | -36.8 | 1652 | — |
| 15 | -20.6 | — | -2.7 | 2053/2450/ 2520 | — |
| 16 | 13.0 | — | 96.9 | — | 330 (58) |

Tab. 5. Daten zu den Massenspektren, m/z (%)

| | $R_2BPR_2^{+}$ | $HRBPR_2^{+}$ | $H_2BPR_2^{+}$ | R_2BR^{+} | $R_2P^+(BHR)_2$ | R_7B^+ |
|----|---|---------------|----------------|------------------------------|-----------------|----------|
| 2 | 302 (25) | 246 (34) | 190 (100) | — | — | 125 (94) |
| 3 | — | — | — | 178 (100) | — | 121 (58) |
| 7 | — | — | 158 (52) | — | 339 (93) | — |
| 8 | — | 214 (23) | 158 (51) | — | 283 (100) | — |
| 9 | — | — | 158 (34) | — | 335 (82) | — |
| 14 | 266 (52) | 210 (10) | 154 (12) | — | — | — |
| 16 | $HSP(S)tBu_2^{+}$ 210 (85) $BBNH^{+}$ 122 (34) | — | — | $HSP(S)(H)tBu^{+}$ 154 (100) | — | — |

18.21(2), $b = 9.605(10)$, $c = 14.402(12)$ Å, $\beta = 113.43(7)^\circ$, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $V = 2312(4)$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.104$ g/cm³, $\mu = 0.121$ mm⁻¹, $F(000) = 848$. — *Datensammlung*: 2 Θ -Bereich 3–47° in $-20 < h < 0$, $0 < k < 10$, $-14 < l < 16$; 2 Kontrollreflexe (Variation <1%) nach je 48 Messungen, Reflexbreite 0.80°, Meßgeschwindigkeit 1.91–29.3°/min, 2028 gemessene Reflexe, davon 1285 symmetrieunabhängig mit $I > 3\sigma(I)$. — *Strukturlösung*: Direkte Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoff-Atome, isotrope der Wasserstoff-Atome (Reitermodell), Ringwasserstoff-Atom lokalisiert, Anzahl der Variablen 124, Reflex-Parameter-Verhältnis 10.4:1, $R = 0.0977$, $R_w = 0.160$ mit $1/w = \sigma^2 F + 0.0017 F^2$, größte Restelektronendichte 0.54 e/Å³, GOF 2.14. Die Atomkoordinaten enthält Tab. 3.

[1] 214. D. Dou, M. Westerhausen, G. L. Wood, G. Linti, E. N. Duesler, N. Nöth, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 379–397.

[2] T. C. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1930–1936.

- [3] P. P. Power, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 527–538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 481.
- [4] D. C. Pestana, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8426–8437.
- [5] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3919–3922.
- [6] D. C. Pestana, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 98–103.
- [7] H. H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, K. Meindl, S. König, C. Krüger, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 373–375.
- [8] H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1320–1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1270.
- [9] H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 144–148.
- [10] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1306–1311.
- [11] H. H. Karsch, G. Hanika, B. Huber, J. Riede, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C25–29.
- [12] R. Köster in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) 4th Ed.*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1983**, Bd. XIII/3b, Kapitel VII, S. 386–397.
- [13] G. L. Wood, D. Dou, C. K. Narula, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1455–1459.
- [14] A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 71–80.
- [15] Y. Kumashiro, *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 2933–2947.
- [16] H. Nöth, W. Schrägle, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 2218–2229.
- [17] H. Nöth, B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, in *NMR Basic Principles and Progress 14*, Springer Verlag, Berlin, **1978**.
- [18] G. Hägele, R. K. Harris, *Ber. Bunsenges.* **1972**, *76*, 910–912.
- [19] H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *555*, 79–84.
- [20] H. Hofstötter, E. Mayer, *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 712–725.
- [21] H. C. Brown, G. J. Klender, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 204–214.
- [22] M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1285–1291.
- [23] L. Synoradzki, R. Mynott, J. Anbei, C. Krüger, Y. Tsay, R. Köster, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2863–2874.
- [24] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104–114.
- [25] G. E. Coates, J. G. Livingstone, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1000–1008.
- [26] A. B. Burg, C. C. Randolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3451–3455.
- [27] W. Voskuil, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, *82*, 302–304.
- [28] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2871–2877.
- [29] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 42–52.
- [30] H. C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, John Wiley & Sons, London, New York, **1975**.
- [31] H. C. Brown, S. U. Kulkarni, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 281–293.
- [32] H. Bauer, *Diplomarbeit*, Universität München, **1980**.
- [33] Weitere Angaben zu den Kristallstrukturanalysen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt. Sie können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56905, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [34] Wegen der sehr großen Empfindlichkeit dieser Verbindungen liegen keine Elementaranalysen vor.
- [35] Die geringe isolierte Substanzmenge ließ keine Elementaranalyse zu.